

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13. 9. 2004

REC'D 07 OCT 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 2 1 6 0 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 1 2 1 6 0 4]

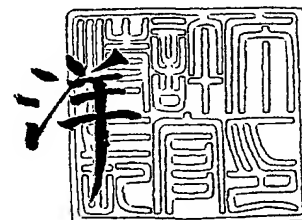
出 願 人 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1043638
【提出日】 平成16年 4月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07C 19/08
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社 ガス・化
 成品事業部 生産・技術統括部内
 【氏名】 大野 博基
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社 ガス・化
 成品事業部 生産・技術統括部内
 【氏名】 新井 龍晴
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086276
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉田 維夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-208236
 【出願日】 平成15年 8月21日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 209382
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200971

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

2 個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で 300～500℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 2】

2 個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程 (I)、該粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程 (II)、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で 300～500℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程 (III) を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 3】

前記粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる前記塩素化合物類が、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび 1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 または 2 に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 4】

前記塔頂部流は、蒸留塔に導入されるヘキサフルオロエタンの少なくとも 80 vol % を含む請求項 1～3 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 5】

前記フッ素化触媒が、3 価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒である請求項 1～4 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 6】

フッ化水素と前記塔底部流中に含まれるヘキサフルオロエタン混合物とのモル比 (フッ化水素/ヘキサフルオロエタン混合物) が 0.05～1.0 の範囲である請求項 1～5 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 7】

前記ヘキサフルオロエタン混合物中に含まれる、前記塩素化合物類の濃度が 1 vol % 以下である請求項 1～6 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 8】

前記粗ヘキサフルオロエタンが、ジクロロテトラフルオロエタンおよび/またはクロロペンタフルオロエタンをフッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスである請求項 1～7 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 9】

前記粗ヘキサフルオロエタンが、前記塩素化合物類を不純物として含む 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび/またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスである請求項 1～7 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 10】

前記フッ素ガスとの反応が、希釈ガスの存在下に気相で行われる請求項 9 に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 11】

前記希釈ガスが、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよびフッ化水素のうちの少なくとも 1 種を含有するガスである請求項 10 に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 12】

前記希釈ガスが、フッ化水素に富むガスである請求項 10 または 11 に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 13】

前記フッ素ガスとの反応が 250～500℃の温度で行われる請求項 9～12 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 14】

前記フッ素ガスとの反応において、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの反応器入口濃度が 4 モルパーセント以下である請求項 9～13 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 15】

前記フッ素ガスとの反応において、ペンタフルオロエタンの反応器入口濃度が 6 モルパーセント以下である請求項 9～13 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 16】

前記フッ素ガスとの反応において、反応圧力を 0～3 MPa で反応を行う請求項 9～15 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 17】

前記工程 (III) を経て得られるガスから酸性成分を除去した後、該ガスの少なくとも一部を工程 (I) および／または工程 (II) に再循環する請求項 2～16 のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【請求項 18】

請求項 1～17 のいずれかに記載の製造方法によって得られる、2 個の炭素原子を有する塩素化合物類の含有量が 1 vol ppm 以下であるヘキサフルオロエタンを含むことを特徴とするヘキサフルオロエタン製品。

【請求項 19】

請求項 18 に記載のヘキサフルオロエタン製品を含むことを特徴とするクリーニングガス。

【書類名】明細書

【発明の名称】ヘキサフルオロエタンの製造方法およびその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヘキサフルオロエタンの製造方法およびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ヘキサフルオロエタン (CF_3CF_3) は、例えば、半導体のクリーニングガスやエッチングガスなどに使用される。 CF_3CF_3 の製造方法に関しては、従来から様々な方法が知られている。例えば、

(1) ジクロロテトラフルオロエタンあるいはクロロペンタフルオロエタン等を、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素を用いてフッ素化する方法、

(2) テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンをフッ素ガスを用いて直接フッ素化する方法
等が挙げられる。

【0003】

しかしながら、例えば、前記(1)の方法を用いると、生成した CF_3CF_3 中には出発原料に由来する化合物や反応によって新たに生成する化合物が不純物として含まれる。これらの不純物のうちで特に問題となるのは、 CF_3CF_3 との分離が困難な含塩素化合物である。

【0004】

また、例えば、前記の(2)の方法を用いると、生成した CF_3CF_3 中には出発原料に由来する化合物や反応によって新たに生成する化合物が不純物として含まれることとなる。

【0005】

これらの不純物においても、 CF_3CF_3 との分離が困難な含塩素化合物が問題となる。そのため、フッ素ガスとの反応を行なう前に出発原料に含まれる含塩素化合物を低減するための精製を行なってもよいが、従来から知られている精製方法は工業的に実施するには困難な場合が多い。

【0006】

上記のような方法を用いて製造された CF_3CF_3 に含まれる含塩素化合物類としては、例えば、クロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン等の化合物が挙げられる。

【0007】

これらの含塩素化合物のうち、クロロトリフルオロメタンは CF_3CF_3 と共沸混合物を形成するために分離が困難な化合物である。このクロロトリフルオロメタンを含む CF_3CF_3 を精製する方法として、例えば、米国特許第5523499号明細書には、不純物としてトリフルオロメタン (CHF_3) やクロロトリフルオロメタン (CClF_3) を含む CF_3CF_3 を、活性炭やモレキュラーシーブス等の吸着剤と接触させて、不純物を吸着除去する方法が記載されている。

【0008】

このような吸着剤を用いる精製方法は、不純物の含有量にもよるが、定常運転の場合、ほぼ一定期間ごとに吸着剤を再生しなければならず、そのための設備が必要となる。また、例えば、吸着塔を2基設置し、不純物を吸着する工程と吸着剤を再生処理する工程を交互に切り替えて運転する方法を用いれば、大量のガスを連続的に処理することが可能となるが、吸着除去したクロロトリフルオロメタンはオゾン層を破壊すると言われる特定フロン1種であり、そのまま大気に放出することはできないので何らかの方法を用いて処理しなければならない。

【0009】

また、例えば、 CF_3CF_3 を製造するための出発原料の1つであるクロロペンタフルオロエタン (CF_3CClF_2) は、 CF_3CF_3 と共沸混合物を形成しないが、生成物中に残存した場合には分離が困難な化合物である。このクロロペンタフルオロエタンを精製する方法として、例えば、特表平9-508626号公報には抽出剤を添加する抽出蒸留を用いる方法が記載されている。この抽出蒸留を用いる精製方法は、添加する抽出剤を更に蒸留塔を用いて蒸留して回収する必要がある、設備費やエネルギーコストがかかる等の問題があり、不純物であるクロロペンタフルオロエタンを完全に除去することは困難である。

【0010】

従って、 CF_3CF_3 を製造する工程、および生成したガス中には含塩素化合物が不純物として含まれている。目的物である CF_3CF_3 は、通常は蒸留塔の塔頂から低沸成分として回収され、さらに精製工程を経て高純度の CF_3CF_3 として製品とすることができ。一方、不純物として含まれる含塩素化合物は、高沸成分として蒸留塔の塔底成分として分離されるが、この塔底成分には CF_3CF_3 が濃度として約90～97モル%程度含まれることがあった。例えば、ペンタフルオロエタンとフッ素ガスとの反応によって CF_3CF_3 を製造する方法では、原料中に含まれる塩素化合物はフッ素ガスと置換反応をしないため、蒸留塔の塔底に徐々に濃縮されることになる。従って、含塩素化合物の濃縮の度合いにより、例えば、燃焼等の処理を行って廃棄する工程が必要となるが、ここには前述のように高濃度の CF_3CF_3 が含まれるため、精製操作によって CF_3CF_3 を回収することが課題となっていた。

【特許文献1】 米国特許第5523499号明細書

【特許文献2】 特表平9-508626号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、このような背景の下になされたものであって、半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして使用することができるヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造する方法およびその用途を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で300～500℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法を用いれば、ヘキサフルオロエタンを収率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

したがって、本発明は、例えば、以下の[1]～[19]に関する。

【0014】

[1] 2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で300～500℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0015】

[2] 2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程(I)、該粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタ

ンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程 (I I)、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で 300~500℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程 (I I I) を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0016】

〔3〕前記粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる前記塩素化合物類が、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび1-クロロ-1, 2, 2-テトラフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である上記〔1〕または〔2〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0017】

〔4〕前記塔頂部流は、蒸留塔に導入されるヘキサフルオロエタンの少なくとも80 vol%を含む上記〔1〕~〔3〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0018】

〔5〕前記フッ素化触媒が、3価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒である上記〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0019】

〔6〕フッ化水素と前記塔底部流中に含まれるヘキサフルオロエタン混合物とのモル比 (フッ化水素/ヘキサフルオロエタン混合物) が0.05~1.0の範囲である上記〔1〕~〔5〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0020】

〔7〕前記ヘキサフルオロエタン混合物中に含まれる、前記塩素化合物類の濃度が1 vol%以下である上記〔1〕~〔6〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0021】

〔8〕前記粗ヘキサフルオロエタンが、ジクロロテトラフルオロエタンおよび/またはクロロペンタフルオロエタンをフッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスである上記〔1〕~〔7〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0022】

〔9〕前記粗ヘキサフルオロエタンが、前記塩素化合物類を不純物として含む1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび/またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスである上記〔1〕~〔7〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0023】

〔10〕前記フッ素ガスとの反応が、希釈ガスの存在下に気相で行われる上記〔9〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0024】

〔11〕前記希釈ガスが、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよびフッ化水素のうちの少なくとも1種を含有するガスである上記〔10〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0025】

〔12〕前記希釈ガスが、フッ化水素に富むガスである上記〔10〕または〔11〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0026】

〔13〕前記フッ素ガスとの反応が250~500℃の温度で行われる上記〔9〕~〔12〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0027】

〔14〕前記フッ素ガスとの反応において、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの反応器入口濃度が4モルパーセント以下である上記〔9〕~〔13〕のいずれかに記載の

ヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0028】

〔15〕前記フッ素ガスとの反応において、ペンタフルオロエタンの反応器入口濃度が6モルパーセント以下である上記〔9〕～〔13〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0029】

〔16〕前記フッ素ガスとの反応において、反応圧力を0～3MPaで反応を行う上記〔9〕～〔15〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0030】

〔17〕前記工程（III）を経て得られるガスから酸性成分を除去した後、該ガスの少なくとも一部を工程（I）および／または工程（II）に再循環する上記〔2〕～〔16〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0031】

〔18〕上記〔1〕～〔17〕のいずれかに記載の製造方法によって得られる、2個の炭素原子を有する塩素化合物類の含有量が1volppm以下であるヘキサフルオロエタンを含むことを特徴とするヘキサフルオロエタン製品。

【0032】

〔19〕上記〔18〕に記載のヘキサフルオロエタン製品を含むことを特徴とするクリーニングガス。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして使用することができるヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造する方法およびその用途を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下に、本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法およびその用途の好ましい態様について詳しく説明する。

【0035】

ヘキサフルオロエタンの製造方法としては、前述したように、従来より様々な方法が知られている。これらのうち、工業的に安全で経済的な方法としては、

（1）ジクロロテトラフルオロエタンあるいはクロロペンタフルオロエタン等を、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素を用いてフッ素化する方法、

（2）テトラフルオロエタンあるいはペンタフルオロエタンをフッ素ガスを用いてフッ素化する方法、
が挙げられる。

【0036】

前記の（1）または（2）の方法において、出発原料として用いられるジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン等の化合物は、例えば、テトラクロロエチレン（ $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ）を出発原料として製造することができる。また、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン等の化合物はトリクロロエチレン（ $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ）を出発原料として製造することができる。したがって、どちらの方法を用いた場合も、生成したヘキサフルオロエタン中には原料由来の含塩素化合物が不純物として含まれ、不純物の含有量は反応温度が高くなるに従って増加する傾向が見られる。

【0037】

例えば、冷媒として市販されているペンタフルオロエタン（ CF_3CHF_2 ）中には、クロロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロペンタフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロテトラフルオロエタン、クロロトリフルオロエタン等の含塩素化合物が不純物として含まれる。これらの含塩素化合物を含むペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを直接フッ素化反応させて CF_3CF_3 を製造する場合、ペンタフルオロエタン

中に含まれる含塩素化合物とフッ素ガスとの反応によって、例えば、塩素、塩化水素、フッ化塩素、あるいは異種のクロロフルオロカーボン類が生成する。例えば、クロロペンタフルオロエタンはフッ素ガスとはほとんど反応しないが、例えば、クロロテトラフルオロエタン (CF_3CHClF) やクロロトリフルオロエタン ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) 等はフッ素ガスとの反応によってクロロペンタフルオロエタンを生成する。このクロロペンタフルオロエタンと CF_3CF_3 とは共沸混合物を形成しないが、蒸留系で高沸成分として蒸留塔の塔底に濃縮 (回収) される。この塔底濃縮物中の主成分は CF_3CF_3 であり、その濃度は、通常、約 90~97 モル% であるが、前記の含塩素化合物等の不純物の濃縮度合いにより、例えば、燃焼等の方法によって廃棄処理される。しかるに、これは CF_3CF_3 の損失に繋がるため、精製等による回収や高純度化が必要であった。

【0038】

本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法は、2 個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で 300~500℃ の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とする。

【0039】

塔頂部流は、蒸留塔に導入されるヘキサフルオロエタンの少なくとも 80 vol% を含むことが好ましい。塔頂から留出するヘキサフルオロエタンが 80 vol% より少ないと、塔底部流に含まれるヘキサフルオロエタンが多くなり、再循環する量が多くなることがあるので好ましくない。

【0040】

ヘキサフルオロエタン混合物は、前述のように、90% 以上の CF_3CF_3 を含み、2 個の炭素原子を有する塩素化合物類として、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび 1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含んでいる。

【0041】

本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法に用いられるフッ素化触媒としては、3 価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒であることが好ましい。また、ニッケル、亜鉛、インジウムおよび/またはガリウムが、クロムに対して原子比で 0.01~0.6 の割合で含まれる触媒を用いることが好ましい。触媒が担持型触媒の場合は、担体として、活性炭、アルミナ、部分フッ素化されたアルミナ等が好ましく、前記成分の担持率としては 30 質量% 以下が好ましい。これらのフッ素化触媒は反応に使用する前に、フッ化水素等によりフッ素化することが好ましい。

【0042】

前記のフッ素化触媒の存在下に、2 個の炭素原子を有する含塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物とフッ化水素とを接触させる温度は 300~500℃ の範囲であることがよく、好ましくは 350~450℃ の範囲がよい。接触温度が 300℃ より低いと前記の含塩素化合物がフッ素化されにくくなり、温度が 500℃ より高いと触媒寿命が短くなり、不純物が増加する傾向が見られるので好ましくない。

【0043】

ヘキサフルオロエタン混合ガス中に含まれる含塩素化合物類をフッ素化する反応において、フッ化水素と前記ヘキサフルオロエタン混合ガスとのモル比 (フッ化水素/ヘキサフルオロエタン混合ガス) は、0.05~1.0 の範囲であることが好ましく、0.1~5 の範囲であることがさらに好ましい。フッ化水素とヘキサフルオロエタン混合ガスとのモル比が 0.05 より小さいと、副反応等による異種のクロロフルオロカーボンの生成やコーキング等によって触媒が劣化する傾向がみられ、1.0 より大きいと反応器を大きくしなければならず、また未反応フッ化水素を回収する等の問題が生じ、経済的でなくなることが

ある。

【0044】

前記ヘキサフルオロエタン混合ガスに含まれる塩素化合物類の濃度は1 vol %以下であることが好ましく、塩素化合物類の濃度が1 vol %より大きい場合には、反応温度をさらに上げたり、反応器を大きくしたりする等の必要があり、経済的ではなくなることがある。

【0045】

粗ヘキサフルオロエタンは、ジクロロテトラフルオロエタンおよび／またはクロロペンタフルオロエタンを、フッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスであることが好ましい。また、粗ヘキサフルオロエタンは、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスであることがより好ましい。1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよびペンタフルオロエタンは、通常、塩素化合物類を不純物として含んでいる。

【0046】

粗ヘキサフルオロエタンを製造する反応は、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとの反応が希釈ガスの存在下に気相で行われることが好ましい。

【0047】

フッ素ガスを使用する直接フッ素化法は、極めて反応性に富むフッ素ガスを用いるため、基質である有機化合物とフッ素ガスとの爆発や腐食等の危険があり、さらには発熱によるC-C結合の切断や重合、また炭素の生成、堆積等による急激な反応や爆発等の副反応が生じる危険もある。

【0048】

反応熱はフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多い程反応熱が大きくなる。このため発熱によるC-C結合の切断や爆発等が起こりやすく、さらには収率の低下をもたらし、工業的製造、操業上の問題となる。このため、直接フッ素化法における反応熱の急激な発生を抑える方法として、フッ素を他の不活性ガス（窒素やヘリウム等）で希釈することが好ましい。

【0049】

かかる希釈ガスとしては、一般には、窒素、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが使用されるが、ヘキサフルオロエタンとこれらの不活性ガスの分離、精製を考慮すると、これらの使用はコスト面から有利な方法とはいえない。従って、希釈ガスとしてテトラフルオロメタン（沸点：-127.9℃）、ヘキサフルオロエタン（沸点：-78.5℃）、オクタフルオロプロパン（沸点：-37.7℃）およびフッ化水素（沸点：20℃）の少なくとも1種を含有する成分を希釈ガスとして使用すれば、燃焼や爆発を抑える効果が得られるとともに、ヘリウム（沸点：-268.9℃）等と比較してこれらは高沸点であるから、分離、精製のエネルギーコストの面で有利となる。ヘキサフルオロエタンは反応生成物でもあるのでそのまま精製工程を行うことができる。また、より好ましくはフッ化水素に富む成分を希釈ガスとして使用する方法がある。

【0050】

例えば、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン1モルとフッ素2モルとの反応からヘキサフルオロエタン1モルとフッ化水素2モルが生成する。目的物のヘキサフルオロエタンと副生フッ化水素は沸点差が約100℃あり、分縮等の簡便な方法でフッ化水素に富む成分を得ることができ、これを希釈ガスとして使用すると経済的である。また、フッ化水素を新たに希釈ガスとして添加してもよい。さらに、フッ素ガスを用いる直接フッ素化法では長期間の反応で前述したようにC-C結合の切断等により炭素の生成、堆積等が起こる。この炭素の生成、堆積等はフッ素ガスとの急激な反応や爆発の危険性を生じるが、フッ化水素を希釈ガスとして使用することで、炭素の生成、堆積を抑えることができる。ここで、フッ化水素に富む成分とはフッ化水素を主成分とするという意味である。

【0051】

反応の基質、フッ素ガスおよび希釈ガスの存在下で反応を行うが、反応器に導入する前に、反応の基質、フッ素ガスのいずれかまたは両方を希釈ガスで希釈した後、反応器へ導入することが一般的である。安全性を考慮すれば、反応の基質もフッ素ガスも共にできるだけ希釈ガスで低濃度とすることが好ましい。

【0052】

フッ素ガスとの反応を実施するに際しては、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンでは反応器入口濃度を4モルパーセント以下の範囲とすることが好ましく、ペンタフルオロエタンでは反応器入口濃度を6モルパーセント以下の範囲とすることが好ましい。これらの原料はそれぞれ単独でも、あるいは混合物としてでも使用することができる。前述したように有機化合物とフッ素ガスとの反応は、非常に大きな反応熱を伴い、反応熱はフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多い程反応熱が大きくなることを考慮すれば、HとFの置換が少ないほど問題となる反応熱の制御が容易となり、また高価なフッ素の使用量を少なくすることができる。

【0053】

また、反応温度は250～500℃の範囲内とすることが望ましい。反応圧力は0～3 MPaの範囲内で実施することが望ましい。圧力はゲージ圧を意味する。

【0054】

原料としてハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとを用い、前記のような希釈ガスの存在下に反応を行うが、反応温度もフッ素化反応を効率よく進行させるに際し重要な条件の1つであり、反応温度は接触時間や出発原料としてのハイドロフルオロカーボンの種類によって最適範囲が変化する。例えば、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとフッ素の反応の場合、接触時間が大きい（接触時間15秒）時は反応温度約50℃から反応が起こり、約250℃で転化率は約100%となる。反応温度は高められた温度範囲で、好ましくは250～500℃の範囲内である。

【0055】

反応温度が250℃未満では、ハイドロフルオロカーボンの転化率が低下し、500℃を超えると、C-C結合の切断や重合等が生じ収率が低下し、また反応器等の腐食やエネルギーコストが嵩む等の問題があり、好ましくない。

【0056】

接触時間は特に限定されないが、例えば、0.1～120秒の範囲で接触時間を大きくすると反応器が大きくなり、経済的ではないので、一般には、1～30秒、より好ましくは3～30秒の範囲が望ましく、また反応基質とフッ素ガスとの混合をよくすることも重要である。前記のようにフッ素ガスを使用する直接フッ素化法は、極めて反応性に富むフッ素ガスを用いるため、基質である有機化合物（特に水素を含有する化合物）は、フッ素にさらされると燃焼あるいは爆発する危険がある。

【0057】

直接フッ素化反応では、基質である有機化合物として水素を含有するハイドロフルオロカーボンを用いるため、ハイドロフルオロカーボン類とフッ素の爆発防止が重要なポイントとなる。爆発を防ぐためには混合ガスの組成が爆発範囲の中に入らないようにする必要がある。本発明者等はハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとの爆発範囲を測定したところ、ペンタフルオロエタンは濃度が約6%、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンは濃度が約4%に下限値があることが判明したので、これに基づき反応の有機化合物入口濃度の安全範囲を規定している。

【0058】

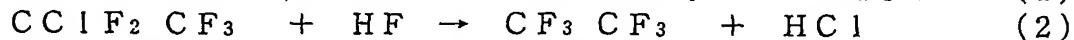
また、反応系に供給するハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとのモル比は0.5～5.0の範囲内とすることが好ましく、さらに好ましくは1.0～3.0の範囲内である。フッ素ガスの供給モル比が0.5未満では反応が進行せず効率が悪くなることがあり、5.0を超えるとフッ素ガスが過剰となり、その回収のための設備等が必要で経済的でなくなることがある。フッ素との反応を行うに当たっては反応圧力も爆発等の危険防止の上で重要である。圧力が高くなればなるほど爆発範囲は一般に広がるため、反応はより

低圧で行うことが望ましく、反応圧力としては0～3 MPaの範囲内が好ましい。また、反応器の材質としては腐食性ガスに耐性を有するものが好ましく、その例としてはニッケル、インコネル、ハステロイ等を挙げることができる。

【0059】

例えば、下記式(1)～(3)に示したように、2個の炭素原子を有する含塩素化合物は、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素と反応してヘキサフルオロエタンやヒドロフルオロカーボンを生ずる。

【0060】



【0061】

上記のように不純物である含塩素化合物がフッ化水素と反応し、 CF_3CF_3 やヒドロフルオロカーボンを生ずる。生成物は主として CF_3CF_3 、ヒドロフルオロカーボン、塩化水素およびフッ化水素の混合ガスであり、塩化水素やフッ化水素等の酸分は除去されることが好ましい。酸分を除去する方法としては、例えば、精製剤と接触させる方法、水やアルカリ水溶液等と接触させる方法等を用いることができる。また、酸分を除去した後の CF_3CF_3 やヒドロフルオロカーボンを含むガスについては、例えば、ゼオライト等の脱水剤を用いて脱水を行うことが好ましい。酸分を除去した後のガスは、少なくともその一部を粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程および／または蒸留して精製する工程に再循環することが好ましい。

【0062】

本発明の製造方法を用いて、純度が99.9997 vol %以上のヘキサフルオロエタンを得ることができる。その場合、不純物として含まれる2個の炭素原子を有する塩素化合物類の含有量は、1 v o l p p m以下である。ヘキサフルオロエタンの純度および不純物の含有量は、例えばガスクロマトグラフ(GC)あるいはガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)等の機器を用いて分析することができる。

【0063】

次に、本発明の製造方法を用いて得られる高純度のヘキサフルオロエタンの用途について説明する。

【0064】

高純度のヘキサフルオロエタン、あるいはこれとHe、Ar、N₂等の不活性ガス、O₂、NF₃等のガスとの混合ガス(本発明においては、あわせて「ヘキサフルオロエタン製品」という)は、半導体デバイス製造工程の中のエッチング工程におけるエッチングガスとして用いることができる。また、半導体デバイス製造工程の中のクリーニング工程におけるクリーニングガスとして用いることができる。LSIやTFET等の半導体デバイスの製造工程では、CVD法、スパッタリング法あるいは蒸着法などを用いて薄膜や厚膜を形成し、回路パターンを形成するためにエッチングを行う。また、薄膜や厚膜を形成する装置においては、装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングが行われる。これは不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるためであり、良質な膜を製造するためには随時その除去を行う必要がある。

【0065】

ヘキサフルオロエタンを用いるエッチング方法は、プラズマエッチング、マイクロ波エッチング等の各種ドライエッチング条件で行うことができ、ヘキサフルオロエタンとHe、N₂、Ar等の不活性ガス、あるいはHCl、O₂、H₂、F₂、NF₃等のガスとを適切な割合で混合して使用してもよい。

【実施例】

【0066】

以下に、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものでない。

【0067】

ペンタフルオロエタンの製造（原料製造例）

テトラクロロエチレン ($\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$) を、クロム系フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素 (HF) と反応させた（第1反応）（反応圧力0.4MPa、反応温度320℃、 $\text{HF}/\text{テトラクロロエチレン} = 8$ （モル比））。次いで、第1反応で得られた、主としてジクロロトリフルオロエタン (CF_3CHCl_2) とクロロテトラフルオロエタン (CF_3CHClF) をフッ化水素と反応させた（第2反応）（反応圧力0.45MPa、反応温度330℃、 $\text{HF}/(\text{CF}_3\text{CHCl}_2 + \text{CF}_3\text{CHClF}) = 6$ （モル比））。第2反応終了後、公知の方法を用いて酸分除去、蒸留操作、精製操作を行ない、ペンタフルオロエタンを主成分として含む留出物を得た。この留出物をガスクロマトグラフを用いて分析したところ、下記の表1に示す組成を有するペンタフルオロエタンであった。

【0068】

【表1】

表1

化合物名	濃度 (vol%)
CF_3CHF_2	99.9508
CHF_3	0.0006
CH_2F_2	0.0024
CF_3CHCl_2	0.0009
CF_3CHClF	0.0006
CF_3CClF_2	0.0246
CF_3CH_3	0.0194
その他	0.0007

【0069】

実施例1 粗ヘキサフルオロエタンの製造

内径20.6mm、長さ500mmのインコネル600型反応器（電気ヒーター加熱方式、フッ素ガスにより温度500℃で不動態化処理を実施済）に、2つのガス導入口から合計30NL/hの流速で窒素ガスを流し、反応器内の温度を380℃に保持した。次に、前記の2つのガス導入口から合計50NL/hの流速でフッ化水素を流し、一方のガス導入口から原料製造例で得られたペンタフルオロエタンを3.6NL/hの流速で導入した。また、他方のガス導入口から3.9NL/hの流速でフッ素ガスを導入して直接フッ素化反応を行った。反応器からの留出ガスを水酸化カリウム水溶液およびヨウ化カリウム水溶液と接触させ、留出ガス中に含まれるフッ化水素および未反応フッ素ガス等の酸分を除去し、次いで脱水剤と接触させて乾燥し、乾燥後のガスを冷却捕集し、捕集したガスを蒸留塔に導入して塔頂から低沸分を留出させ、塔底から図1に示した第一蒸留塔塔底留出物として粗ヘキサフルオロエタンを得た。表2にその組成を示す。

【0070】

【表 2】

表 2

化合物名	濃度 (vol %)
CF_3CF_3	99.8326
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	0.0007
CF_3CHF_2	0.1225
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0009
CF_3CClF_2	0.0258
C_4F_{10}	0.0162
その他	0.0013

【0071】

実施例 2 粗ヘキサフルオロエタンの蒸留

図 1 中、第一蒸留塔塔底留出物 1 に相当する粗ヘキサフルオロエタンを第二蒸留塔 2 に導入後に連続蒸留し、主としてヘキサフルオロエタンを塔頂留出物 3 として回収し、吸着精製装置 4 を経て高純度なヘキサフルオロエタン 5 を得た。表 3 にその組成を示す。また、第二蒸留塔の塔底留出物 6 としてヘキサフルオロエタン混合物を得た。表 4 にその組成を示す。

【0072】

【表 3】

表 3

化合物名	濃度 (vol %)
CF_3CF_3	99.9998
CF_3CHF_2	<0.0001
CF_3CClF_2	<0.0001

【0073】

【表 4】

表 4

化合物名	濃度 (vol %)
CF_3CF_3	95.2236
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	0.0193
CF_3CHF_2	3.3726
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0248
CF_3CClF_2	0.7104
C_4F_{10}	0.4461
その他	0.0358

【0074】

実施例 3 触媒の調製例

10 L の容器に純水 0.6 L を入れて攪拌し、この中に純水 1.2 L に 452 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と 42 g の $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n は約 5) を溶かした溶液と、0.31 L の 28% アンモニア水とを、反応液の pH が 7.5~8.5 の範囲内になるように、2 種の水溶液の流量をコントロールしながら約 1 時間かけて滴下した。得られたスラリーを濾別し、濾別した固形物を純水でよく洗浄した後、120℃で 12 時間乾燥した。乾燥した固形物を粉碎後、黒鉛と混合し、打錠成型器によってペレットを作製した。このペレットを窒素気流下、400℃で 4 時間焼成して触媒前駆体とした。次に、触媒前駆体をインコネル製反応器に充填し、先ず常圧下に 350℃で窒素希釈したフッ化水素気流下でフッ素化処理（触媒の活性化）を行った。次いで、100% フッ化水素気流下で、さらに窒素希釈したフッ化水素気流下で 450℃でフッ素化処理（触媒の活性化）を行い、触媒を調製した。

【0075】

実施例 4 ヘキサフルオロエタン混合物 6 のフッ素化反応

内径 1 インチ、長さ 1 m のインコネル 600 型反応器 7 に、実施例 3 で得られた触媒 120 ml を充填し、窒素ガスを流しながら温度 450℃に保持した。次に、フッ化水素を 2.8 NL/h で供給し、実施例 2 で得られたヘキサフルオロエタン混合物からなる第二蒸留塔塔底留出物 6 を 2.8 NL/h で供給した。その後、窒素ガスの供給を停止して反応を開始し、約 4 時間後に反応器からの出口ガスを酸分除去装置 8 を通過後の精製ガス 9 をガスクロマトグラフで分析したところ、表 5 に示す組成を有するガスを得た。

【0076】

【表 5】

表 5

化合物名	濃度 (vol%)
CF_3CF_3	96.0876
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	0.0189
CF_3CHF_2	3.3688
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0002
CF_3CClF_2	0.0365
C_4F_{10}	0.4482
その他	0.0398

【0077】

以上の結果から明らかなように、粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる2個の炭素原子を有する塩素化合物類は、フッ素化反応を行うことによって約95%がヘキサフルオロエタンに転化され、含塩素化合物の濃縮を防ぐことができ、原単位向上が認められた。

【0078】

また、精製後のガスを蒸留系に再循環したが高純度なヘキサフルオロエタン5の組成は実施例2で示した組成と変化がなく、2個の炭素原子を有する塩素化合物の濃度は1 vol ppm以下であった。さらに、精製ガスを反応工程（フッ素ガスによる直接フッ素化工程）に再循環したところ、精製ガス中に含まれるペンタフルオロエタンはフッ素ガスとの反応によって、約99%がヘキサフルオロエタンに転化した。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明によればヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造することができ、得られるヘキサフルオロエタンは半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして有利に使用することができるので、本発明は産業上有用である。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】本発明の方法に用いることができる装置の概略図である。

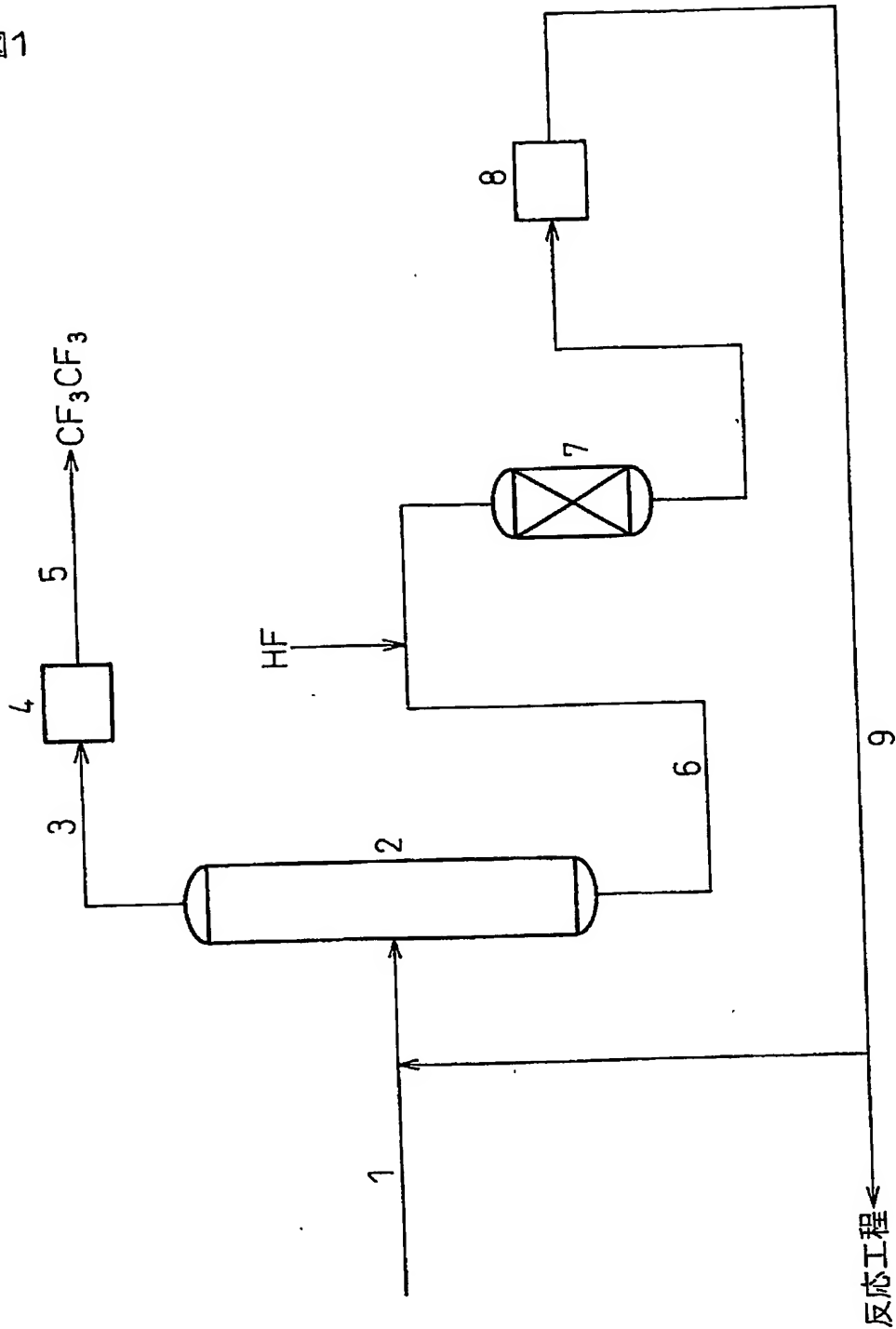
【符号の説明】

【0081】

- 1…第一蒸留塔塔底留出物
- 2…第二蒸留塔
- 3…第二蒸留塔塔頂留出物
- 4…吸着精製装置
- 5…高純度な CF_3CF_3
- 6…第二蒸留塔塔底留出物
- 7…反応器
- 8…酸分除去装置
- 9…精製ガス

【書類名】 図面
【図 1】

図1



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして使用することができるヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造する方法およびその用途を提供する。

【解決手段】 2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で300～500℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法、この方法によって得られるヘキサフルオロエタン製品およびこのヘキサフルオロエタン製品を含むクリーニングガス。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 1 2 1 6 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
新規登録
東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
昭和電工株式会社